

Е. С. Буянова,¹ Ю. В. Емельянова,¹
М. В. Морозова,¹ З. А. Михайловская,¹
О. С. Каймиева,¹ В. М. Жуковский,¹ С. А. Петрова²

¹ Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19,
тел: (343) 261-75-53

E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

² Институт металлургии УрО РАН,
620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
тел: (343) 267-88-94

E-mail: danaus@mail.ru

Кристаллическая структура и проводимость висмут-содержащих сложных оксидов

В работе выполнено комплексное систематическое исследование различных классов висмут-содержащих оксидных соединений. Найдена взаимосвязь состава, температурных и концентрационных областей устойчивого существования, специфики структуры и свойств твердых растворов на основе ванадатов, молибдатов, ниобатов висмута. Установлены общие закономерности синтеза твердых растворов с использованием различных вариантов твердофазного и растворных методов. На этой основе сформулированы оптимальные условия получения однофазных материалов. Определены впервые и/или уточнены температурные и концентрационные границы областей гомогенности и областей устойчивого существования полиморфных модификаций твердых растворов. Установлены структурные параметры синтезированных фаз. Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлены характер и особенности импедансных спектров, температурных и концентрационных зависимостей электропроводности керамических материалов на основе висмутсодержащих сложных оксидов.

Ключевые слова: метод спектроскопии электрохимического импеданса; висмутсодержащие оксиды; кислородно-ионная проводимость; термоциклирование.

© Буянова Е. С., Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Каймиева О. С., Жуковский В. М., Петрова С. А., 2015

Введение

Сложные оксиды на основе Bi_2O_3 дают обширный класс объектов, представляющих интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки. Среди практически значимых физико-химических свойств

можно выделить кислородно-ионную и смешанную проводимость в средней области температур (300–700 °С), сегнетоэлектрические и магнитные эффекты. Висмут-содержащие соединения кристаллизуются в различных

типах структур, в большей степени, флюорито- или перовскитоподобных, в том числе имеющих слоистое строение. В зависимости от мерности процесса переноса заряда висмут-содержащие сложные оксиды можно разделить на три типа: трехмерные (семейство сложных оксидов, подобных $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$); двумерные (семейство BIMEVOX) и одномерные, представленные фазами на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, содержащими колонки $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_{\infty}$. Важной особенностью соединений является наличие у катиона висмута не поделенной $6s^2$ пары электронов, что приводит к высокой поляризуемости

катионной подрешетки. Стереохимическая активность электронной пары ионов висмута проявляется в способности к образованию высоко разупорядоченного кислородного окружения висмута, изменению симметрии координационных полиэдров и возможности обеспечивать диссоциацию молекул кислорода. В настоящей работе представлены результаты исследований висмут-содержащих сложеннооксидных соединений различных структурных семейств, проведенных в Уральском университете за последние годы.

Экспериментальная часть

Соединения серий $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ или BIMEVOX ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Nb}$), $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-\delta}$ и $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Co}, \text{Fe}$), $\text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_{15,5\pm\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{W}$) получены либо по стандартной керамической технологии, либо с использованием различных вариантов растворного синтеза. Особенности синтеза для каждого конкретного случая описаны в [1–15].

Рентгеновские исследования образцов проводили с использованием дифрактометров ДРОН-3 (CuK_α -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке), D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, β -фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC, высокотемпературная камера Anton Paar HTK 1200N). Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программных пакетов

DIFFRAC^{plus} EVA, Match-DEMO, Celref и баз данных PDF4+ ICDD, COD и AMCSD. Дилатометрический анализ выполнен с помощью дилатометра DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью, дифференциальный термический анализ – с использованием термоанализатора STA 409 PC Luxx, Netzsch. Микроскопические исследования проведены с помощью сканирующего электронного (растрового) микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Элементный анализ образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометрах iCAP 6500 и Solar M6 Thermo Scientific. Общую электропроводность образцов измеряли методом импедансной спектроскопии (импедансметры Z-350M, Z-3000 фирмы «Elins»).

Результаты и обсуждение

Для всех систем систематически исследованы процессы фазообразования при их синтезе с использованием твердофазного, различных вариантов растворного методов, механохимической активации, найдены оптимальные условия получения однофазных составов. Фазообразование в системах Bi_2O_3 – V_2O_5 -оксиды Cu, Fe, Ti, Nb всегда идет в несколько последовательно-параллельных стадий с образованием промежуточных продуктов состава $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ и BiVO_4 , ванадатов соответствующих металлов, например, $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$, сложных оксидов висмута и соответствующих катионов ($\text{Bi}_{24}\text{Ti}_2\text{O}_{40}$, $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$, $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$). Установлено, что процессы формирования BIMEVOX при синтезе через жидкие прекурсоры в целом аналогичны процессам фазообразования при твердофазном синтезе. Во всех методах в первичном осадке образуется ванадат висмута состава BiVO_4 . Взаимодействие компонентов с образованием однофазного продукта в области гомогенности при синтезе BIMEVOX с использованием жидких прекурсоров заканчивается при температуре на 100–150 К ниже, чем при твердофазном синтезе. При использовании механохимического метода образцы состава $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1,7}\text{Cu}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$ получены только после отжига механоактивированной смеси при температуре 873 К. При тех же условиях механохимического синтеза однофазный $\text{Bi}_4\text{V}_{1,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_{11-\delta}$ получен уже после двух минут активации. Фазообразование при механоактивации, как и при использовании других методов синтеза, идет через несколько по-

следовательно-параллельных стадий, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых перовскитоподобных системах. Тем не менее на конечном этапе синтеза любым из предложенных вариантов при соответствующих концентрациях металла образуются твердые растворы, относящиеся к одной из возможных полиморфных модификаций ванадата висмута [1–5].

Образование твердых растворов на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm6}$ при синтезе твердофазным методом идет через стадии формирования промежуточных соединений $\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$ и Bi_2MoO_6 ; сложных оксидов висмута и металла-допанта. При синтезе с использованием растворимых реагентов в качестве примесей присутствует значительное количество α -фазы ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), гидроксид висмута, Bi_2MoO_6 . Анализ продуктов реакции после различных стадий температурной обработки показал, что в случае введения в процесс синтеза процедуры закаливания образцов количество и концентрация промежуточных соединений значительно уменьшаются, и конечный однофазный продукт образуется при температуре 1073–1123 К.

Исследованы структурные особенности различных структурных семейств сложных оксидов, определены границы областей гомогенности, структурные параметры и концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций. Высокосимметричные сложные оксиды образуются на основе δ - Bi_2O_3 , имеющего структуру флюорита с заселенностью по подрешетке кисло-

рода около 75 % (пр. гр. $Fm-3m$) при замещении части ионов металла на другие катионы. При этом область гомогенности твердых растворов имеет небольшую протяженность, например, для серии $\text{Bi}_{1-y}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ее граница находится при $x = 0,4$, серии $\text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15,5\pm\delta}$ – при $y = 0,3$. Для $\text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{15,5\pm\delta}$ при максимальной температуре синтеза 1073 К она ограничена составом $y = 0,2$. За пределами области гомогенности или при изменении температуры часто наблюдается смесь двух псевдокубических фаз типа Bi_3NbO_7 с близкими параметрами элементарной ячейки и различным содержанием металлов. При малых концентрациях допанта возможна стабилизация тетрагональной модификации твердых растворов, например, для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ или $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($y = 0,1$).

Области существования структурных модификаций BIMEVOX различаются в зависимости от состава и в меньшей степени – использованного метода синтеза. При небольшом содержании допирующего металла твердые растворы кристаллизуются в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) или орторомбической (пр. гр. $Aba2$ или $Amam$) модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной γ -модификации. В наиболее широком концентрационном интервале тетрагональная γ -модификация (пр. гр. $I4/mmm$) при комнатной температуре стабилизируется за счет замещения позиций ванадия на ниобий ($0,30 \leq x \leq 0,90$), железо ($0,20 \leq x \leq 0,50$), а также при двойном замещении на железо и ниобий ($0,2 < x < 0,575$). γ -Модификация BICUTIVOX

при комнатной температуре получена для составов с $0,25 \leq x \leq 0,50$ только при быстром охлаждении (закаливании) с последней стадии синтеза.

Серии твердых растворов замещения на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуются в триклинной и моноклинной модификациях. В частности, триклинная модификация (пр. гр. $P-1$) образуется при замещении в подрешетку молибдена и малых концентрациях допанта для серии $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ($y \leq 0,05$) или висмута для $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,1$), $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,05$). Моноклинная модификация (пр. гр. $P2/c$) – при замещении в подрешетку молибдена для составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ($y \leq 0,2$) или висмута, например, $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,4$), $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,7$), $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x \leq 0,2$). Изменение вида рентгенограмм при изменении симметрии элементарной ячейки для различных структурных типов приведено на рис. 1, пример зависимости параметров элементарной ячейки от состава – на рис. 2.

Выявлены закономерности изменения симметрии и параметров элементарной ячейки различных полиморфных модификаций исследованных серий образцов в зависимости от температуры. Например, для семейства BIMEVOX при увеличении содержания допанта расширяется температурная область существования тетрагональной γ -модификации. Обнаружен эффект неравномерного изменения параметров при сохранении линейности изменения объема элементарной ячейки с температурой для серии

BICRFEVOX, что объяснено изменениями в ванадатном слое структуры.

Исследование кристаллической структуры тетрагонального $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода выявило значительную устойчивость данной модификации в достаточно широком интервале термодинамических параметров. Изменение структуры тетрагональной модификации BIFEVOX в орторомбическую происходит в среде с низким содержанием кислорода (при $\lg P_{\text{O}_2} = -18,0$ (атм.)) и при температуре выше 770 К. Барические зависимости объема элементарной ячейки $\text{Bi}_4\text{V}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{11-\delta}$ при различных температурах приведены на рис. 3. Кроме того, образцы этой серии при $x = 0,3-0,4$ обладают наибольшей устойчивостью при термоциклировании.

Методом высокотемпературной рентгенографии изучено термическое поведение серий $\text{Bi}_{13-x}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-\delta}$ и $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ с различными до-

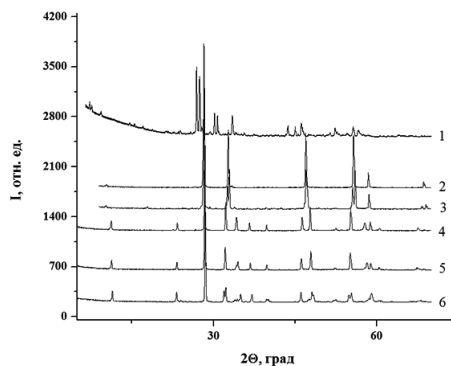


Рис. 1. Примеры рентгенограмм различных структурных типов:

- 1 – $\text{Bi}_{1,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ (пр. гр. $P-1$);
- 2 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{O}_{7\pm\delta}$ (пр. гр. $Fm-3m$);
- 3 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{7\pm\delta}$ (пр. гр. $I-4m2$);
- 4 – γ -BIMEVOX (пр. гр. $I4/mmm$),
- 5 – β -BIMEVOX (Пр. гр. $Amam$), 6 – α -BIMEVOX (пр. гр. $C2/m$)

пантами. Изменения параметров элементарной ячейки в области фазового перехода из триклинной в моноклинную модификацию происходят скачкообразно, сопровождаясь небольшим сжатием элементарной ячейки. В областях выше и ниже температуры перехода зависимости линейны. Однако при температуре выше 950 К наблюдается небольшое отклонение от линейного хода. Пример подобной зависимости для $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$, полученной по данным рентгеновской и нейтронной дифракции, приведен на рис. 4.

Вероятнее всего, это связано с изменением механизма взаимодействия колончатых элементов и/или разупорядоченных полиэдров молибден-кислород в рамках одной симметрии.

С повышением концентрации допанта температура перехода из триклинной в моноклинную модификацию ожидаемо снижается: например, для состава $\text{Bi}_{12,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ температура фазового перехода составила ~593 К, для состава $\text{Bi}_{12,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ – ~523 К.

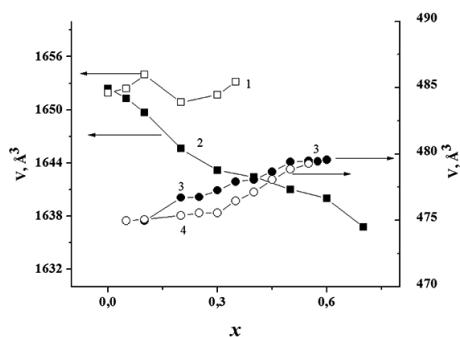


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от состава: 1 – $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$; 2 – $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$; 3 – $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$; 4 – $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

Оценка элементного состава исследуемых фаз, взятых в виде порошка, либо вблизи поверхности и в объеме спеченных брикетов методами атомной спектроскопии и электронной микроскопии выявила, что не всегда реализуется равномерное распределение атомов в структурах твердых растворов. Это вызывает необходимость не только фазового, но элементного локального и общего контроля содержания элементов в них. Например, для системы BICUTIVOX независимо от метода синтеза наблюдается неравномерное вхождение атомов титана в кристаллическую решетку твердого раствора, сопровождающееся образованием неконтролируемых микропримесей фаз, обогащенных титаном, что сказывается на механических и электропроводящих свойствах. Подобный эффект отсутствует для BIFEVOX, BINBVOX. Равномерное распределение атомов в структуре наблюдается для всех серий колончатых молибдатов висмута. Для ниобатов висмута при росте концентрации допанта наблюдается образование двух псевдо-

кубических структур (обозначим их как δ и δ'). Например, по результатам анализа поверхности и объема образца $\text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{1,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_{15,5\pm\delta}$ одна фаза незначительно насыщена висмутом, а другая – ниобием. Состав одной фазы – $\delta\text{-Bi}_3\text{Nb}_{0,72}\text{Zr}_{0,28}\text{O}_{7-\delta}$, а второй – $\delta'\text{-Bi}_{1,7}\text{Nb}_{0,23}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_{3,30-\delta}$. Коэффициенты термического расширения обеих фаз близки, единственным отличием между ними является область 973–1073 К, в которой для фазы δ' наблюдается аномалия параметров элементарной ячейки, связанная с началом распада. По данным РФА выше 973 К наблюдается появление фазы $\text{Bi}_{12}\text{Nb}_{0,29}\text{O}_{18,7+x}$ и одновременное падение интенсивностей рефлексов фазы δ .

Для всех серий образцов исследованы процессы неизотермического спекания керамических брикетов, что позволило установить их особенности и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. Образцы охарактеризованы по плотности спекания, пористости, значениям линейных коэффициентов термического расширения. Наибольшее

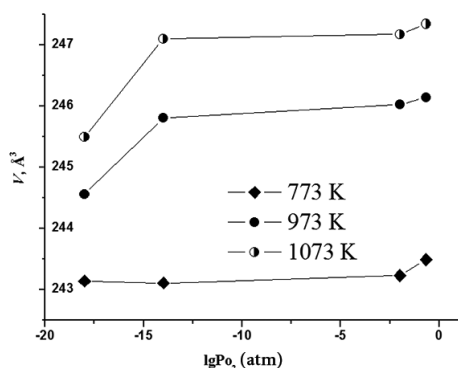


Рис. 3. Барические зависимости объема элементарной ячейки $\text{Bi}_4\text{V}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{11-\delta}$ при различных температурах

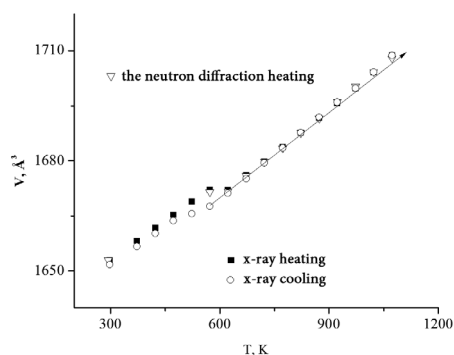


Рис. 4. Зависимость объема элементарной ячейки $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{34\pm\delta}$ от температуры по данным нейтронной и рентгеновской дифракции. Стрелкой показан линейный участок

значение ЛКТР для BIMEVOX составляет $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и характерно для высокотемпературной γ -модификации при низких концентрациях допанта. Для колончатых молибдатов висмута оно немного ниже и равно $14\text{--}16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При этом, в отличие от BIMEVOX, величины ЛКТР для триклинной и моноклинной модификаций близки, следовательно, резкого изменения их объема при фазовом переходе не происходит, что благоприятно сказывается на механических свойствах керамических брикетов. Средние значения ЛКТР для ниобатов висмута находятся в области $11,7 \times 10^{-6} \text{--} 11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлены характер и особенности импедансных спектров, температурных и концентрационных зависимостей электропроводности керамических материалов всех исследованных серий образцов. Годографы импеданса исследованных соединений имеют вид, типичный для поликристаллических ионных проводников, и состоят из двух или более сочетающихся полуокружностей, отвечающих общему сопротивлению образца, электродным и диффузионным процессам. Пример импедансной диаграммы приведен на рис. 5. Соответствующие эквивалентные схемы основаны на блочно-слоистой модели, включающей как обязательные элементы сопротивление и частотно-зависимую компоненту (примеры на рис. 6).

Ход температурных зависимостей электропроводности согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций: при наличии фазовых пере-

дов внутри интервала на политемах фиксируются изменения наклона зависимостей. Например, для BIMEVOX при малых концентрациях допанта (например, $x = 0,05$), наблюдаются типичные $\gamma \rightarrow \beta$ (853 К) и $\beta \rightarrow \alpha$ (723 К) последовательные фазовые переходы, отвечающие смене структуры ($I4/mmm \rightarrow Amam \rightarrow C2/m$) и характеризующиеся изменением энергии активации проводимости твердых растворов. Для γ -модификации твердых растворов BIMEVOX значения энергии активации при высоких температурах составляют характерную величину 0,2–0,4 эВ. Переход в упорядоченную γ' -модификацию при понижении температуры сопровождается сменой наклона зависимости $\lg \sigma - 10^3/T$ и повышением энергии активации до 0,5–0,7 эВ. Электропроводность керамики,

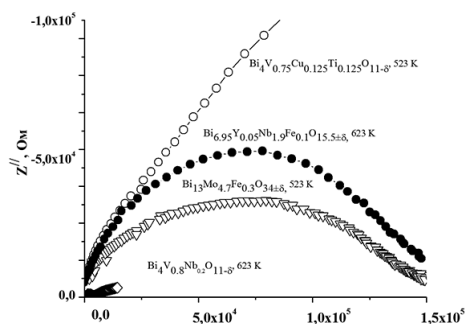


Рис. 5. Импедансные диаграммы для различных соединений

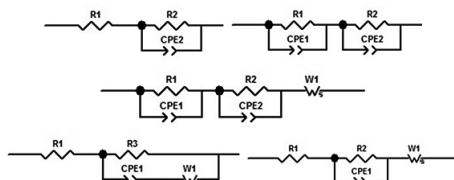


Рис. 6. Примеры эквивалентных схем, используемых при анализе импедансных диаграмм

изготовленной из порошков, полученных методами синтеза через жидкие прекурсоры, в среднем на 0,5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом. Исследование электропроводности некоторых составов твердых растворов BIFEVOX, BINBVOX в зависимости от парциального давления кислорода показало, что зависимость носит прямолинейный характер, что свидетельствует о преимущественной кислородно-ионной проводимости данного типа твердых растворов.

На температурных зависимостях электропроводности твердых растворов на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ выделены три диапазона, характеризующиеся различными значениями энергии активации проводимости: низкотемпературный, присущий триклинной форме $E_{\text{акт}}(\text{НТ}) = 0,9\text{--}1,3$ эВ; средне- и высокотемпературный ($E_{\text{акт}}(\text{ВТ}) = 0,5\text{--}0,6$ эВ; $E_{\text{акт}}(\text{СТ}) = 0,65\text{--}0,8$ эВ), присущие моноклинной форме. На примере образцов молибдатов висмута, легированных железом, показано, что изменение проводимости материалов в высокотемпературном и среднетемпературном интервале соотносится с изменениями в кислородной подрешетке соединений в рамках существования моноклинной модификации, а именно, обусловлено разупорядочением кислородных полиэдров и появлением в структуре твердого раствора сопряженных Мо-О тригональных бипирамид.

Для ниобатов висмута температурные зависимости электропроводности имеют прямолинейный вид, что определяется отсутствием фазовых переходов у твердых растворов этих составов.

Значение энергии активации проводимости составляет в среднем величину 0,9–1,1 эВ. При этом наибольшей проводимостью обладают образцы с высокой концентрацией фазы δ' , являющейся твердым раствором на основе высокопроводящей δ -модификации оксида висмута. Примеры зависимостей приведены на рис. 7.

Зависимость электропроводности от концентрации допанта чаще всего имеет параболический вид с максимумом при небольших концентрациях допанта, что характерно для многих оксидных систем (рис. 8) и может определяться взаимодействием дефектов либо какими-либо структурными факторами. Например, для колончатых молибдатов висмута максимальное значение проводимости характерно для «переходного состояния»: области появления моноклинной модификации или триклинной модификации, близкой по параметрам к моноклинной.

По результатам выполненных комплексных исследований можно выде-

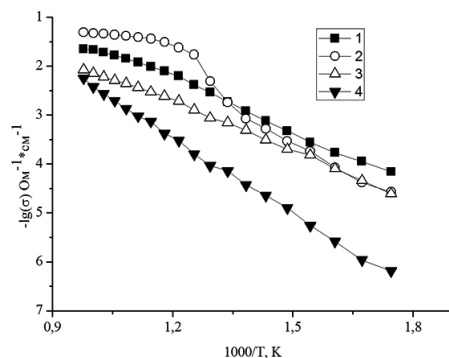


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости сложных оксидов:

1 – $\text{Bi}_4\text{V}_{1,75}\text{Fe}_{0,125}\text{Nb}_{0,125}\text{O}_{11-\delta}$; 2 – $\text{Bi}_4\text{V}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$; 3 – $\text{Bi}_{12,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$; 4 – $\text{Bi}_{6,95}\text{Y}_{0,05}\text{Nb}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{15,5\pm\delta}$

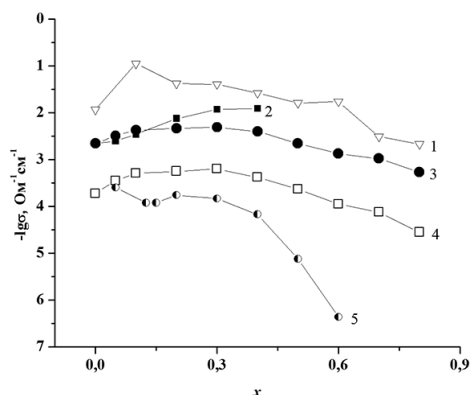


Рис. 8. Зависимость электропроводности
 сложных оксидов от температуры:

- 1 – BINVOX, 1023 K; 2 – $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$,
 1023 K; 3 – $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, 1023 K;
 4 – $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, 723 K;
 5 – BIFEVOX, 673 K

лить наиболее перспективные составы с точки зрения электропроводящих свойств и устойчивости в условиях работы при повышенных температурах и варьировании термодинамических параметров. Это серии твердых растворов BIFEVOX, BINVOX, BIFENVOX с концентрацией допанта 25–30 мол. %, замещенные колончатые молибдаты висмута составов $\text{Bi}_{12,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{34\pm\delta}$.

1. Emel'yanova Yu. V., Shafigina R. R., Buyanova E. S., Zhukovskii V. M., Zainullina V. M., Petrova S. A. Oxide Ion Conductors of the BIMEVOX Family: Synthesis, Structure, and Conductivity. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006;80(11):1725–1730. doi: 10.1134/S0036024406110057.
2. Zhukovskii V. M., Emel'yanova Yu. V., Shafigina R. R., Petrova S. A., Zainullina V. M., Buyanova E. S. Oxide Ceramics BIMEVOX: Conductivity, Structure, and Chemical Bond. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2007;43(4):443–447. doi: 10.1134/S1023193507040118.
3. Zhukovskii V. M., Buyanova E. S., Emel'yanova Yu. V., Morozova M. V., Shafigina R. R., Zakharov R. G., Zhuravlev V. D. Synthesis, Structure, and Conductivity of BIMEVOX Oxide Ceramics. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009;45(5):512–519. doi: 10.1134/S1023193509050024.
4. Buyanova E. S., Petrova S. A., Emel'yanova Yu. V., Blinova A. L., Morozova M. V., Zhukovskii V. M., Zhuravlev V. D. Preparation, Structure, and Charge Transport Characteristics of BIFEVOX Ultrafine Powders. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009;54(8):1193–1204. doi: 10.1134/S0036023609080051.
5. Buyanova E. S., Petrova S. A., Emel'yanova Yu. V., Borodina N. A., Zakharov R. G., Zhukovskii V. M. Crystal Structure and Conduction of BICUTIVOX. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009;54(6):864–872. doi: 10.1134/S0036023609060084.
6. Morozova M. V., Buyanova E. S., Petrova S. A., Khisametdinova V. V., Emel'yanova Yu. V., Shatokhina A. N., Zhukovskii V. M. Structural and Thermal Stability of BIMEVOX Oxygen Semiconductors. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011;47(4):448–452. doi: 10.1134/S1023193511040100.

7. Morozova M. V., Buyanova E. S., Emelyanova Yu. V., Zhukovskiy V. M., Petrova S. A. High-conducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, properties. *Solid State Ionics*. 2011;192:153–157. doi: 10.1016/j.ssi.2010.04.020.
8. Morozova M. V., Buyanova E. S., Emelyanova Yu. V., Zhukovskiy V. M., Petrova S. A., Zakharov R. G., Tarakina N. V. Specific features in the synthesis, crystal structure and electrical conductivity of BICUTIVOX. *Solid State Ionics*. 2011;201:27–34. doi: 10.1016/j.ssi.2011.07.010.
9. Buyanova E. S., Shafigina R. R., Morozova M. V., Emel'yanova Yu. V., Khisametdinova V. V., Zhukovskii V. M., Petrova S. A., Tarakina N. V. Electrochemical Characteristics, Thermal and Chemical Compatibility in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ Electrode- γ -BIFEVOX Electrolyte System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;58(5):554–558. doi: 10.1134/S0036023613050033.
10. Kaymieva O. S., Tarasova O. A., Shatokhina A. N., Buyanova E. S., Morozova M. V., Zhukovskii V. M. Structural and Transport Characteristics of Substituted Bismuth Niobates. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2013;49(7):652–657. doi: 10.1134/S1023193513070057.
11. Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S., Petrova S. A., Zhukovskiy V. M. Oxygen-Ionic Conductors Based on Substituted Bismuth Molybdates with Column-Type Structural Fragments. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2013;49(7):658–664. doi: 10.1134/S1023193513070112.
12. Buyanova E. S., Morozova M. V., Emelyanova Yu. V., Petrova S. A., Zakharov R. G., Tarakina N. V., Zhukovskiy V. M. Structure, thermal stability and electrical conductivity of BINBVOX. *Solid State Ionics*. 2013;243:8–17. doi: 10.1016/j.ssi.2013.04.009.
13. Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S., Petrova S. A., Morozova M. V., Zhukovskiy V. M., Zakharov R. G., Tarakina N. V., Berger I. F. Cobalt-doped $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$: crystal structure and conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;204:9–15. doi: 10.1016/j.jssc.2013.05.006.
14. Buyanova E. S., Petrova S. A., Mikhailovskaya Z. A., Kaymieva O. S., Shatokhina A. N., Emelyanova Yu. V., Morozova M. V. Synthesis, Structure, and Conductivity of Substituted Bismuth Niobate $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(8):913–920. doi: 10.1134/S0036023615080045.
15. Mikhaylovskaya Z. A., Buyanova E. S., Morozova M. V., Petrova S. A., Zakharov R. G., Nikolaenko I. V., Abrahams I. $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) solid solutions: synthesis and properties. *Ionics*. 2015;21(8):2259–2268. doi: 10.1007/s11581-015-1421-3.